

Requested document:	JP2002285020 click here to view the pdf document
---------------------	--

WHITE FILM FOR HEAT-SHRINKABLE LABEL, HEAT-SHRINKABLE LABEL MADE OF THE FILM AND CONTAINER WITH LABEL FITTED BY SHRINKING

Patent Number:

Publication date: 2002-10-03

Inventor(s): OKUDA TOMOHISA; WAKAI MUTSUMI; HAYASHI HIDEO

Applicant(s): GUNZE KK

Requested

Patent: ☐ [JP2002285020](#)

Application

Number: JP20010084860 20010323

Priority Number

(s): JP20010084860 20010323

IPC

Classification: C08L101/12; B29C61/06; B65D25/36; B65D81/30; C08J5/18; C08K3/22; G09F3/04;

B29K101/12; B29K105/02; B29L7/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film for making a label fitted by heat shrinking on a container such as a plastic or glass bottle which is hardly stretchable and has a light shielding property, stiffness and high tear strength, a label made of the film and a container with the label fitted by heat shrinking. **SOLUTION:** This film for a heat-shrinkable label is a white film which contains 5-25 wt.% of titanium dioxide and substantially no cavity. More favorably the white film for a heat-shrinkable label is composed of at least 3 layers, that is, the white film layer as an intermediate layer and a substantially colorless, transparent film layer laid on both surfaces. A label made of the film and a container with the label fitted by heat shrinking are also provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-285020
(P2002-285020A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト*(参考)
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	3 E 0 6 2
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	3 E 0 6 7
B 6 5 D 25/36		B 6 5 D 25/36	4 F 0 7 1
81/30		81/30	A 4 F 2 1 0
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-84860(P2001-84860)

(22)出願日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(71)出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72)発明者 奥田 智久
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社守山工場内(72)発明者 若井 睦巳
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社守山工場内(72)発明者 林 英生
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社守山工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱収縮性ラベル用白色フィルム、該フィルムから作製された熱収縮性ラベル、及び、該ラベルを熱収縮装着した容器

(57)【要約】

【課題】プラスチックボトルやガラス瓶等の容器に熱収縮装着されるラベルであって、遮光性を有し、且つ、伸びにくく、硬さ(腰)があり、引き裂き強度も強いラベルを作製するためのフィルムを提供すること。また、該フィルムから作製されたラベルを提供すること。さらには、該ラベルを熱収縮装着した容器を提供すること。

【解決手段】5～25重量%の二酸化チタンを含有し、且つ、空洞を実質的に含まない熱収縮性ラベル用白色フィルムとする。より好ましくは該白色フィルム層を中間層とし、実質的に無色透明なフィルム層を表裏層とする少なくとも3層構成の熱収縮性ラベル用白色フィルムとする。また、このようなフィルムから作製されたラベルとする。さらには、該ラベルが熱収縮装着した容器とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 5～25 重量%の二酸化チタンを含有し、且つ、空洞を実質的に含まない熱収縮性ラベル用白色フィルム。

【請求項 2】 請求項 1 記載の白色フィルム層を中間層とし、実質的に無色透明なフィルム層を表裏層とする少なくとも 3 層構成の熱収縮性ラベル用白色フィルム。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の白色フィルムから作製された熱収縮性ラベル。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の熱収縮性ラベルを熱収縮 10 装着した容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は容器に熱収縮装着される熱収縮性ラベルを作製するためのフィルム、該フィルムから作製された熱収縮性ラベル、及び、該ラベルを熱収縮装着した容器に関するものであって、より詳しくは、可視光線を遮蔽して容器内に充填された飲料等の変質や変色等を防止する熱収縮性ラベルを作製するための 20 白色フィルム、該白色フィルムから作製された熱収縮性ラベル、及び、該ラベルを熱収縮装着した容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 飲料等液状の商品は紙箱、金属缶、ペットボトル等のプラスチックボトルやガラス瓶に充填されて販売されるのが一般的である。しかしながら紙箱や金属缶は、例えば内容量が 500ml 以上の 1 回では飲みきれず、飲みさしを再封したいときに、再封手段を持たないため不便である。一方、プラスチックボトルやガラス瓶はキャップという再封手段を有しているので、内容 30 量の多い飲料等液状の商品の容器として便利である。しかしながらプラスチックボトルやガラス瓶は紙箱や金属缶のような遮光性に欠けるため、例えば、清酒、ビール、緑茶等のように光によって変質や変色が起こりやすいものには、遮光性を付与するために着色されたプラスチックボトルやガラス瓶が使用されているが、これらの着色容器はリサイクルのときに問題となる場合が多い。

【0003】 そこで無色透明なプラスチックボトルやガラス瓶に、遮光性のある熱収縮性ラベル（以下単に、ラベルと称す）を用いてそのほぼ全面に熱収縮装着させれば、これらの問題が一挙に解決できる。遮光性のあるラベルとしては、特開昭 63-193822 号公報や特開平 5-111960 号公報で開示されたものがある。特開昭 63-193822 号公報では、相溶性に欠けるポリエステル系樹脂とポリオレフィン系樹脂との混合物からなる未延伸フィルムを延伸することによって得られた、又は、インフレーション法にて押出及び延伸製膜することによって得られた、内部に空洞を有する隠蔽度に優れたラベルが開示されている。また、特開平 5-111960 号公報では、相溶性に欠けるポリエステル系樹 50

脂とポリスチレン系樹脂との混合物からなる未延伸フィルムを延伸することによって得られた、内部に空洞を有するクッション性に優れたラベルが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこれらのものは内部に空洞を有するラベル（フィルム）であるので、伸びやすく、硬さ（腰）も不足し、引き裂き強度も弱く、以下のような問題がある。即ち、①フィルムが伸びやすいため、印刷時にピッチズレが起こりやすく、半調印刷のような精巧な印刷が難しい。②硬さ（腰）が不足するため、自動機による容器への装着時に装着ミスが起こりやすい。③一般に、センターシール加工で筒状にして巻き取ったフィルムの外側端部は、次工程でガイドロールを通過する際微細なクラックが入りやすいが、微細なクラックがあると、引き裂き強度が弱いため熱収縮装着時、収縮応力によってラベルが破れやすい。

【0005】 本発明の課題は、プラスチックボトルやガラス瓶等の容器に熱収縮装着されるラベルであって、遮光性を有し、且つ、伸びにくく、硬さ（腰）があり、引き裂き強度も強いラベルを作製するためのフィルムを提供することにある。また、該フィルムから作製されたラベルを提供することにより、さらには、該ラベルを熱収縮装着した容器を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記の課題を解決するため本発明は、5～25 重量%の二酸化チタンを含有し、且つ、空洞を実質的に含まない熱収縮性ラベル用白色フィルムであることを特徴とする。また、前記の白色フィルム層を中間層とし、実質的に無色透明なフィルム層を表裏層とする少なくとも 3 層構成の熱収縮性ラベル用白色フィルムであることを特徴とする。また、このような白色フィルムから作製されたラベルであることを特徴とし、さらには、該ラベルが熱収縮装着した容器であることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の二酸化チタンを含有する白色フィルムとしては特に限定するものではなく、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、高密度又は中密度ポリエチレン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等からなるフィルムが例示できる。これらの中でも、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、又は環状オレフィン系樹脂を主成分とするフィルムがより好ましい。環状オレフィン系樹脂とは一般的な総称であり、具体的には、(a) 環状オレフィンの開環（共）重合体を必要に応じ水素添加した重合体、(b) 環状オレフィンの付加（共）重合体、(c) 環状オレフィンとエチレン、プロピレン等 α -オレフィンとのランダム共重合体、(d) 前記 (a)～(c) を不飽和カルボン酸やその誘導体等で変性したグラフト変性体等が例示できる。環状オレフ

インとしては特に限定するものではなく、例えばノルボルネンやテトラシクロドデセン、あるいはそれらの誘導体が例示できる。

【0008】フィルムに遮光性を付与するため本発明は、フィルムに二酸化チタンを5～25重量%、好ましくは6～20重量%、より好ましくは7～15重量%、さらに好ましくは7～13重量%含有させる。5重量%未満では遮光性に劣るので中味商品の変質や変色を防止する能力が小さくなり、好ましくない。また、後記するように裏面に銀や墨のベタ印刷を施すと表側から銀や墨の色が透けて見えるようになり、好ましくない。25重量%を超えると、遮光性のさらなる向上はさほど見込めないばかりか、フィルムの機械的強度や収縮特性に悪影響を及ぼす傾向にあり、好ましくない。二酸化チタンの平均粒子径としては、通常、150～400nmが望ましい。また、二酸化チタンとしては、ルチル型二酸化チタンが着色力（白色度）、耐候性、耐熱性、鮮明性等の点からより好ましい。

【0009】フィルムの遮光性の目安としては、フィルムを主収縮方向に5%収縮させたときの、波長が400～700nmにおける光線透過率の平均値が好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、更に好ましくは35%以下である。主収縮方向に5%収縮させたときの、波長が400～700nmにおける光線透過率の平均値が50%以下、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下の本発明のフィルムは、波長が200～400nmの紫外領域での最大透過率が15%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは7%以下となるので、紫外線によって変質や変色が起こりやすい商品であっても保護できるという利点もある。なお、主収縮方向に5%収縮させるのは、容器の径に対して余裕率が5%前後のラベルを使用するのが一般的だからである。

【0010】白色フィルムを構成する樹脂に二酸化チタンを含有させる方法としては特に限定するものではなく、公知の如何なる方法を用いてもよい。好ましい方法として、樹脂と二酸化チタン、必要に応じ分散剤、酸化防止剤等とを、ドラムタンブラーやヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドし、2軸の混練押出機を用いて溶融混練し、ストランドダイスからストランドにブレンド物を押出し、空中又は水中でカッティングしてペレット化する方法が例示できる。該ペレットは高濃度の二酸化チタンを含むマスターバッチとしてもよい。なお、二酸化チタンの水分含有率が高い場合には、押出の際に微発泡が起こる場合があるが、この場合には2軸の混練押出機において真空脱気することが望ましい。また、色目の調整のために、ドライブレンド時にブルーイング剤等で色目の調整を行ってもよい。

【0011】本発明のフィルムは二酸化チタンを含有する白色フィルムのみからなるものであってもよいが、白色フィルム層を中間層とし、それと同種の又は異種の樹

脂からなる実質上透明なフィルム層を表裏層とする少なくとも3層構成のフィルムがより好ましい。実質上透明なフィルム層を表裏層として設けることにより、表面光沢度が増すので、その上に印刷された印刷面の美観感が増す。また、センターシール加工時に於いて安定的な加工ができる。さらには、表裏層がないと二酸化チタンの欠落が起こりやすいが、表裏層を設けることによって二酸化チタンの欠落を防止できる等の利点がある。

【0012】本発明のフィルムのより好ましい形態として、中間層が、5～25重量%の二酸化チタンを含有する耐衝撃性ポリスチレン樹脂及び／又はグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂を主成分とするフィルム層からなり、表裏層がスチレンー共役ジエンブロック共重合体を主成分とする実質上透明なフィルム層からなる少なくとも3層構成のフィルムを挙げることができる。

【0013】中間層を構成する耐衝撃性ポリスチレン樹脂とは、ポリスチレンとポリブタジエンやポリイソブレン等の合成ゴムとの混合物、または、ポリブタジエン、ポリイソブレン等の合成ゴムにスチレン系単量体をグラフト重合させたものをいう。また、グラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレンとは、ポリスチレンからなる連続相に、ポリスチレンを内部に包含し、且つ、ポリスチレンがポリブタジエン等ゴム成分にグラフトしたゴム状重合体からなる粒子が分散する構造を基本としたものをいう。

【0014】中間層にはさらに、耐衝撃性ポリスチレン樹脂及び／又はグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂100重量部に対して、スチレンー共役ジエンブロックエラストマー2～50重量部及び／又はスチレンー共役ジエンブロック共重合体5～60重量部を含む層とすることがより望ましい。スチレンー共役ジエンブロックエラストマーとは、スチレンブロックとブタジエン、イソブレン等の共役ジエンのブロックとを含み、スチレン含有量5～50重量%、共役ジエン含有量95～50重量%のエラストマーをいう。また、スチレンー共役ジエンブロック共重合体とは、スチレンブロックとブタジエン、イソブレン等の共役ジエンのブロックとを含み、スチレン含有量55～95重量%、共役ジエン含有量45～5重量%の共重合体をいう。なお、スチレンー共役ジエンブロック共重合体に他の成分を含めた3元、4元コポリマーであってもよい。他の成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、それらの金属塩（例えば、Na、K、Li、Mg、Ca、Zn、Fe等の金属塩）、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の脂肪族カルボン酸やその誘導体が例示できる。さらには共役ジエンに基づく二重結合残基の一部を水添したものも例示できる。また、中間層には本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤や他の樹脂等公知のものを添加してもよい。

【0015】表裏層を構成するスチレン-共役ジエンブロック共重合体とは、スチレンブロックとブタジエン、イソプレン等の共役ジエンのブロックとを含み、スチレン含有量55～95重量%、共役ジエン含有量45～5重量%の共重合体をいい、例えばS-J-SやJ-S-J、あるいは $(S-J)_n-S$ や $(J-S)_n-J$ （Sはスチレンブロック、Jは共役ジエンブロック、nは2以上の整数を表す）が例示できる。また、スチレン-ブタジエンブロック共重合体に他の成分を含めた3元、4元共重合体であってもよい。他の成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、それらの金属塩（例えば、Na、K、Li、Mg、Ca、Zn、Fe等の金属塩）、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の脂肪族カルボン酸やその誘導体が例示できる。さらには共役ジエンに基づく二重結合残基の一部を水添したものも例示できる。

【0016】スチレン-共役ジエンブロック共重合体はビカット軟化点が70℃以上であることが好ましい。より好ましくは80～100℃である。70℃未満だとフィルムが温かいときにブロッキングし易い傾向にある。100℃を超えると低温域での収縮速度に悪影響を及ぼす傾向にある。スチレン-共役ジエンブロック共重合体はビカット軟化点や分子量等が違ふ2種以上の混合物であってもよい。

【0017】表裏層にはスチレン-共役ジエンブロック共重合体に加えて、ポリスチレン（GPPS）をさらに配合することが望ましい。ポリスチレンを配合すると、自然収縮率のさらなる低減化、フィルムのブロッキング防止性のさらなる向上等に有効であるからである。また、表裏層には本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤や他の樹脂等公知のものを添加してもよい。

【0018】ポリスチレンの配合量は、スチレン-共役ジエンブロック共重合体100重量部に対して好ましくは5～70重量部、より好ましくは10～40重量部、さらに好ましくは20～30重量部である。5重量部未満では前記の効果が小さく、70重量部を超えると延伸性が悪くなる傾向にあり、また、低温収縮性も悪くなる傾向にある。表層と裏層とで配合量を変えてもよいが、カール等の点からは同じ配合量であるのが望ましい。

【0019】中間層として、前記耐衝撃性ポリスチレン及び／又はグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレンに代えて、スチレン-アクリル酸エステル共重合体及び／又はスチレン-メタクリル酸エステル共重合体であってもよい。スチレン-アクリル酸エステル共重合体又はスチレン-メタクリル酸エステル共重合体とは、スチレン系単量体とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの共重合体をいう。スチレン系単量体とはスチレンやα-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン誘

導体をいう。アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとは、好ましくはアクリル酸又はメタクリル酸と少なくとも1種の炭素数が1～14の脂肪族アルコールとのエステル、より好ましくは少なくとも1種の炭素数が2～10の脂肪族アルコールとのエステルである。さらに好ましくはアクリル酸ブチルである。

【0020】スチレン-アクリル酸エステル共重合体又はスチレン-メタクリル酸エステル共重合体はビカット軟化点が80℃以下であることが好ましい。より好ましくは75～55℃である。80℃を超えると低温域での熱収縮速度が低下し、一方、55℃未満だと夏場に樹脂がブロッキングする恐れがある。スチレン-アクリル酸エステル共重合体及び／又はスチレン-メタクリル酸エステル共重合体はビカット軟化点や分子量等が違ふ2種以上の混合物であってもよい。

【0021】中間層にはスチレン-アクリル酸エステル共重合体及び／又はスチレン-メタクリル酸エステル共重合体に加えて、スチレン-共役ジエンブロック共重合体、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、グラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン等の各種ポリスチレン系樹脂をさらに配合してもよい。とりわけスチレン-共役ジエンブロック共重合体を配合することがより望ましい。何故ならば、スチレン-共役ジエンブロック共重合体を配合することによって、フィルムのもろさ、伸度、耐衝撃強度等が改善されるからである。スチレン-共役ジエンブロック共重合体とは前記したものである。

【0022】スチレン-共役ジエンブロック共重合体の配合量は、スチレン-アクリル酸エステル共重合体及び／又はスチレン-メタクリル酸エステル共重合体100重量部に対して好ましくは5～95重量部、より好ましくは10～60重量部、さらに好ましくは20～40重量部である。5重量部未満では前記の効果が小さく、95重量部を超えると自然収縮率が大きくなる傾向にある。スチレン-共役ジエンブロック共重合体はスチレン含有量や分子量等が違ふ2種以上の混合物であってもよい。

【0023】フィルムのトータル厚さは特に限定するものではないが、通常20～150μm、好ましくは30～80μmである。中間層と表裏層との厚さの比率は、フィルムの熱収縮特性、耐ブロッキング性、自然収縮率等を考慮して決めればよい。好ましくは表層／中間層／裏層＝1/2/1～1/20/1、より好ましくは表層／中間層／裏層＝1/5/1～1/12/1である。中間層の厚さが1/2/1より小さい場合には低温域での熱収縮特性が充分でなくなる傾向にあり、1/20/1を超える場合には耐衝撃強度、耐ブロッキング性、自然収縮率に対して好ましくなくなる傾向にある。積層方法はドライラミ、押出しラミ等公知のいかなる方法でもよいが、共押し出しによる方法が簡便でより好ましい。

【0024】本発明のフィルムのより好ましい他の形態

として、中間層が5～25重量%の二酸化チタンを含有するポリエステル系樹脂を主成分とするフィルム層となり、表裏層がポリエステル系樹脂を主成分とする実質上透明なフィルム層からなる少なくとも3層構成のフィルムを挙げることができる。ポリエステル系樹脂としては、好ましくは一般に共重合ポリエステル樹脂と呼ばれる樹脂を主成分とするものである。共重合ポリエステル樹脂を構成する酸成分としては公知のものでよく、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸類、4, 4'-ジカルボン酸ジフェニール等のジカルボキシビフェニール類、5-t-ブチルイソフタル酸等の置換フタル酸類、2, 2, 6, 6-テトラメチルピフェニル-4, 4'-ジカルボン酸等の置換ジカルボキシビフェニール類、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインデン-4, 5-ジカルボン酸及びその置換体、1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸及びその置換体等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ピメル酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカンジカルボン酸、ブラシリン酸、テトラデカンジカルボン酸、タブシン酸、ノナデカンジカルボン酸、ドコレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその置換体、4, 4'-ジカルボキシシクロヘキサン等の脂環族ジカルボン酸及びその置換体等が挙げられる。そしてジオール成分としては公知のものでよく、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール類、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシジフェニル)プロパン、ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等のビスフェノール系化合物のエチレンオキサイド付加物、キシリレングリコール等の芳香族系のジオール類、あるいはジエチレングリコール等が挙げられる。共重合ポリエステル樹脂は1種類でもよいし、2種類以上の混合物としてもよい。また、少量のポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂等を混合してもよい。中間層と表裏層を構成する共重合ポリエステル樹脂は同種のものであってもよいし、それぞれ異種のものであってもよい。表層、中間層、裏層の厚さの比率及びフィルムのトータル厚さは、前記したポリスチレン系多層フィルムと同様である。また各層には本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤や他の樹脂等

10

20

30

40

50

公知のものを添加してもよい。

【0025】本発明のフィルムは、80℃温水中10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が好ましくは15%以上、より好ましくは25%以上、さらに好ましくは30%以上のものである。15%未満では、本発明のフィルムから作製されたラベルを容器にタイトに熱収縮装着することができない。ここでいう主収縮方向とは、フィルムの縦方向と横方向とで収縮率が大きい方をいう。主収縮方向と直交する方向の前記条件下での熱収縮率は好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。本発明において熱収縮率の測定を、熱風によらずに温水中としたのは、熱風よりも温水中の方が測定値のバラツキが小さいためである。

【0026】また本発明のフィルムは、二酸化チタンを含有しているので白色のものである。他商品との差別化、商品の視認性の向上、注意書き等の目的で、通常、フィルム表面には多色印刷が施される。もしも着色によって遮光性を付与したフィルムであれば、その着色を見えなくするために白ベタ印刷を分厚くしなければならぬが、本発明のフィルムは白色のものであるから、そのような必要はない。場合によっては白ベタ印刷を省略することもできる。また、さらなる遮光性を付与するために、場合によっては、フィルムの裏面に白、銀、墨等のベタ印刷を行ってもよい。

【0027】さらに、本発明のフィルムは空洞を実質的に含まないフィルムである。本発明でいう空洞を実質的に含まないフィルムとは、フィルムの断面を(電子)顕微鏡写真に撮って観察して、ほとんどの二酸化チタン微粒子(70%以上の二酸化チタン微粒子)がその周囲に二酸化チタン微粒子の断面積以上の空洞を含まないもの、好ましくはほとんどの二酸化チタン微粒子(70%以上の二酸化チタン微粒子)がその周囲に微粒子の断面積の半分以上の空洞を含まないもの、より好ましくは空洞が殆ど認められないものをいう。(電子)顕微鏡写真の倍率は二酸化チタン微粒子の直径(又は長径)によって適宜選定すればよい。通常は10000～100000倍程度が望ましい。また、フィルムが白色フィルム層のみからなるものであれば、後記する測定法によって得られるフィルムの見掛け比重をAとし、フィルムの原料配合から計算によって得られるフィルム原料の真比重をBとして、下記式1から導かれるX値が0.88以上、好ましくは0.91以上、より好ましくは0.94以上、さらに好ましくは0.96以上のものとしても規定できる。

$$X = A / B \quad (\text{式1})$$

また、フィルムが白色フィルム層を中間層とし、それと同種の又は異種の樹脂からなる実質上透明な樹脂層を表裏層とする少なくとも3層構成の多層フィルムである場合には、該多層フィルムと同じ厚さで同じ製造条件でもって白色フィルム層のみからなるフィルムを製造してそ

のX値を求めてもよい。X値が0.88未満のフィルムでは実質的に空洞を含むので、伸びやすく、硬さ(腰)も不足し、引き裂き強度も弱く前記したような問題が起こりやすくなり、好ましくない。

【0028】本発明のフィルムはフラット法、チューブラー法等公知の方法によって製造することができる。例えばフラット法の場合では、(複数の)押出機を用いて樹脂を溶融し、Tダイスから(共)押出し、引き取りロールで引き取り、縦方向にロール延伸をし、横方向にテンター延伸をし、アニールし、冷却し、印刷を施す面に必要ならコロナ放電処理をして、巻き取り機にて巻き取るによりフィルムを得る方法が例示できる。延伸倍率は主延伸方向(主収縮方向)に相当する方向が2~12倍、好ましくは3~8倍、それと直交する方向が1~3倍(1倍とは延伸していないという意味)、好ましくは1~2倍の、実質的には一軸延伸の範疇にある倍率比を選定するのが望ましい。何故ならば、通常の二軸延伸の倍率比で得られるフィルムは主延伸方向(主収縮方向)と直交する方向の熱収縮率も大きくなるので、容器に装着するとき容器の高さ方向にもフィルム(ラベル)が熱収縮いわゆる縦引き現象が起こり、好ましくないからである。

【0029】かくして得たフィルムから収縮ラベルを作製する方法を例示する。前記の実質的に一軸延伸の範疇にある倍率比で製造したフィルムの表面にグラビア印刷等適宜の方法によって印刷を施す。このときシール代となるフィルムの端部は非印刷部となるような印刷図柄とするのが一般的である。

【0030】かくして得た印刷済みのフラット状熱収縮性フィルムからチューブ状のラベルを得るための1実施例として、有機溶剤によるセンターシールについて図1に基づいて説明する。図1は代表的なセンターシール加工方法を表す簡略図であり、1は表面印刷面が外側にくるようにして両端部を封筒状にして折り畳んだフラット状フィルム、2はセンターシールしてなるチューブ状フィルム、3はセンターシール部、4はシール代、5は有機溶剤を塗布するノズル、6はニップロールを示す。フィルムは図1の矢印方向に走行し、ノズル5からシール代4に有機溶剤が塗布され、ニップロール6にて圧着することにより、チューブ状フィルムを作製する。次いで、これを適宜の長さにカットしてラベルが得られる。なお、センターシールの速度は通常80~170m/分、好ましくは120~150m/分である。用いる有機溶剤は、フィルムの表裏層を溶解又は膨潤させるものであれば特に限定するものではない。

【0031】本発明でいう容器とは、本発明のフィルム(ラベル)が効果的に機能する無色透明な容器をいい、例えば、無色のペットボトル等のプラスチックボトルや無色のガラス瓶が例示できる。また、中味商品としては特に限定するものではないが、可視光線や紫外線によ

て変質や変色の起こりやすい飲料等において本発明のフィルム(ラベル)が最も効果的に機能する。

【0032】

【実施例】次に本発明の代表的な実施例を挙げて説明する。

【0033】フィルムを80℃温水中10秒間浸漬したときの主収縮方向(主延伸方向)の熱収縮率の測定は以下の方法による。即ち、フィルムから縦×横=100.0mm×100.0mmのサンプル10枚を正確に切り取る。そしてこのサンプルの1枚を80℃の温水中に10秒間浸漬させ、すぐに冷水にて冷却した後、縦方向または横方向(主収縮方向、即ち、主延伸方向に相当する方向)の長さL(mm)を測定する。そして100-Lを算出する。同様のことを残りの9枚のサンプルで繰り返し、計10枚の平均値を80℃温水中10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率とした。

【0034】フィルムを主収縮方向に5%収縮させたときの波長が400~700nmにおける光線透過率の平均値は以下の方法による。即ち、フィルムから主収縮方向×直角方向=150.0mm×100.0mmのサンプルを切り取る。次いで、主収縮方向の長さが判るように100.0mm間隔の標線をサンプルに正確に入れる。次いで、間隔が95.0mmの治具の両端部に標線がくるようにして(即ち、主収縮方向にサンプルを5%たるませて)セットし、80℃温水中に治具ごと10秒間浸漬させ、すぐに冷水にて冷却した後、治具からサンプルを取り外す。次いで、5%収縮させた部分を切り取り、メタノールで表裏面を洗浄し、風乾する。このようにして得られたサンプルを分光光度計(日立製作所製 U-3410 spectro photometer)にセットして、400nmから700nmまで連続的に測定した光線透過率の平均値を求めた(JIS K-7105に準拠)。同様にして計10回測定を繰り返し、光線透過率の平均値の平均値を、主収縮方向に5%収縮させたときの波長が400~700nmにおける光線透過率の平均値とした。併せて、200nmから400nmまでの紫外線透過率も測定した。

【0035】フィルムを主収縮方向に5%収縮させたときの表面及び裏面の光沢度の測定は以下の方法による。即ち、前記と同様にして得られたサンプルの表面及び裏面を光沢度測定機(日本電色工業株式会社製 Gloss Meter VG2000)にセットして、表面及び裏面の光沢度を測定した(JIS Z-8741に準拠)。同様にして計10回測定を繰り返し、その平均値を、フィルムを主収縮方向に5%収縮させたときの表面及び裏面の光沢度とした。

【0036】フィルム断面の電子顕微鏡写真による評価は以下の方法による。即ち、OsO₄染色超薄切片法にて調製したフィルムの断面を、透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-1200EX)を用いて倍率50000倍

にて写真に撮り、空洞の有無を観察した。

【0037】X値の求め方は以下の方法による。即ち、フィルムから縦×横＝100.0mm×100.0mmのサンプルを正確に切り取る。次いでその厚さを100点測定して厚さの平均値 α (μm)を求める。次いで、その重さ β (mg)を測定する。そして、 $(\beta \times 10^{-3}) / (10 \times 10 \times \alpha \times 10^{-4})$ を計算によって求め、サンプルの見掛け比重 A' とする。同様にして計10回繰り返して得られた各サンプルの見掛け比重 A' の平均値をフィルムの見掛け比重 A とする。一方、フィルムの原料配合から計算によって得られるフィルム原料の真比重を B とする。そして下記式1からX値を求めた。

$$X = A / B \quad (\text{式1})$$

【0038】(実施例1) 中間層(B)としてグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン(A&Mスチレン株式会社製 SS-700) 100重量部とスチレン-ブタジエンブロックエラストマー(旭化成工業株式会社製 タフブレン126) 8重量部と二酸化チタンマスターバッチ(ベース樹脂: A&Mスチレン株式会社製 SS-700 40重量%、ルチル型二酸化チタン(平均粒子径220nm) 60重量%) 20重量部との混合物を押出機を用いて熔融混練し、更にもう2台の押出機を用いて、表裏層(A)(C)としてポリスチレン(GPPS) 20重量%を含むスチレン-ブタジエンブロック共重合体(電気化学工業株式会社製 クリアレン200ZH) 100重量部と帯電防止剤マスターバッチ(花王株式会社製 エレストマスターSB-10) 1.4重量部とアンチブロッキング剤マスターバッチ(ベース樹脂: 電気化学工業株式会社製 クリアレン200ZH 90重量%、有機系アンチブロッキング剤: 東振化学株式会社製 アートパールF-5P 10重量%) 0.8重量部との混合物を熔融混練し、(A)/(B)/(C)の順になるように190℃のTダイス内で融着積層して押し出し、45℃の引き取りロールを用いて引き取り、温度90℃で縦方向に1.4倍ロール延伸し、115℃で14秒間予熱した後、90℃で横方向に5.0倍テンター延伸し、テンター出口近辺で温度85℃、時間17秒かけて3.7%横方向に弛緩させながらアニールし、40℃の冷却ロールを用いて冷却して、熱収縮性ラベル用白色フィルムを得た。フィルムの平均厚さは表層(A)、裏層(C)が共に5 μm 、中間層(B)が40 μm 、トータル50.0 μm であった。80℃温水中10秒間浸漬したときの主収縮方向(横方向)の熱収縮率、フィルムを主収縮方向に5%収縮させたときの波長が400～700nmにおける光線透過率の平均値、及び、フィルム

を主収縮方向に5%収縮させたときの表面と裏面の光沢度を表1に示す。また、このフィルムの断面を電子顕微鏡写真に撮って確認したところ、空洞は認められなかった。なお、主収縮方向と直交する方向(縦方向)の80℃温水中10秒間浸漬したときの熱収縮率は-1%、波長が200～400nmの紫外領域での最大透過率は3%(400nmの所)であった(図2参照)。

【0039】(実施例2) このフィルムの裏面(C)にグラビア印刷機で5色印刷をした。印刷図柄はフィルムの幅方向に3丁取りで、それぞれの端部は非印刷部となるものを使用した。次いで、スリッター機で3丁にスリットした。次いで、有機溶剤としてn-ヘキサン/テトラヒドロフラン＝100/20(重量比)の混合溶剤を用い、印刷面が外にくるようにして、図1に示す装置で加工速度130m/分でセンターシールした。なお、折り径は113mm、シール代は4mm幅であった。次いで、このチューブを183mm長にカットしてラベルとし、内容量が500mlのペットボトルに被せ、湿熱方式の収縮トンネル(長さ5m、温度80℃～85℃～93℃の3ゾーン)を用いて8秒で熱収縮装着させた。ラベルはタイトにボトルに装着しており、シワ、アバタ等のない美麗なものであった。

【0040】(実施例3) グラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン(A&Mスチレン株式会社製 SS-700 真比重: 1.08) 100重量部とスチレン-ブタジエンブロックエラストマー(旭化成工業株式会社製 タフブレン126 真比重: 0.95) 8重量部と二酸化チタンマスターバッチ(ベース樹脂: A&Mスチレン株式会社製 SS-700 40重量%、ルチル型二酸化チタン(平均粒子径220nm、真比重4.10) 60重量%) 20重量部との混合物を押出機を用いて熔融混練し、実施例1と同様にして厚さ50.0 μm の単層のフィルムを得た。80℃温水中10秒間浸漬したときの主収縮方向(横方向)の熱収縮率、フィルムを主収縮方向に5%収縮させたときの表面と裏面の光沢度、及びX値を表1に示す。なお、主収縮方向と直交する方向(縦方向)の80℃温水中10秒間浸漬したときの熱収縮率は-2%、波長が200～400nmの紫外領域での最大透過率は2%(400nmの所)であった(図3参照)。次いでこのフィルムを用いて実施例2と同様にしてラベルを作製し、ペットボトルに熱収縮装着させた。ラベルはタイトにボトルに装着しており、シワ、アバタ等のない美麗なものであった。

【0041】

(表 1)

	実施例 1	実施例 3
主収縮方向の熱収縮率 (%)	47	54
400~700nmにおける 光線透過率の平均値 (%)	30.7	22.2
光沢度 (%)		
表面	89.8	72.2
裏面	90.3	73.0
X 値		0.972

【0042】

【発明の効果】本発明は以上のような構成からなるので、以下の効果を奏す。

【0043】本発明のフィルムは空洞を含むフィルムに比し、伸びにくく、硬さ（腰）があり、引き裂き強度に優れるので、優れたラベルを作製することができる。また、遮光性に優れるため、本発明のフィルムから作製されたラベルを熱収縮装着した無色透明な容器は、可視光線や紫外線で変質や変色が起こりやすい中味商品を保護する機能を有している。さらに、容器は無色透明なものであるため、リサイクル時に問題がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機溶剤によるセンターシール加工方法を示す

簡略図である。

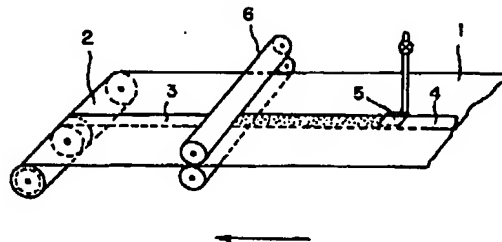
【図2】実施例1で得たフィルムの波長が200~800nmにおける光線透過率の測定チャート図である。

【図3】実施例3で得たフィルムの波長が200~800nmにおける光線透過率の測定チャート図である。

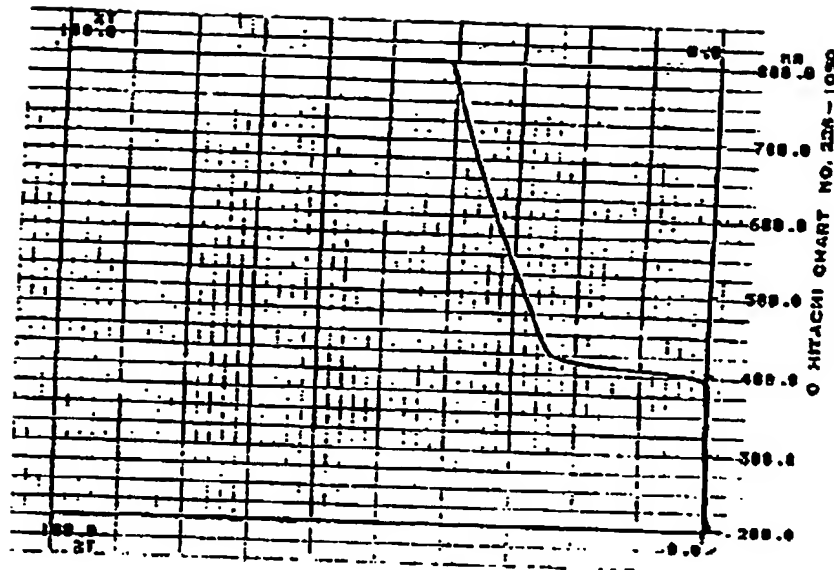
【符号の説明】

- 1 フラット状フィルム
- 2 チューブ状フィルム
- 3 センターシール部
- 4 シール代
- 5 有機溶剤を塗布するノズル
- 6 ニップロール

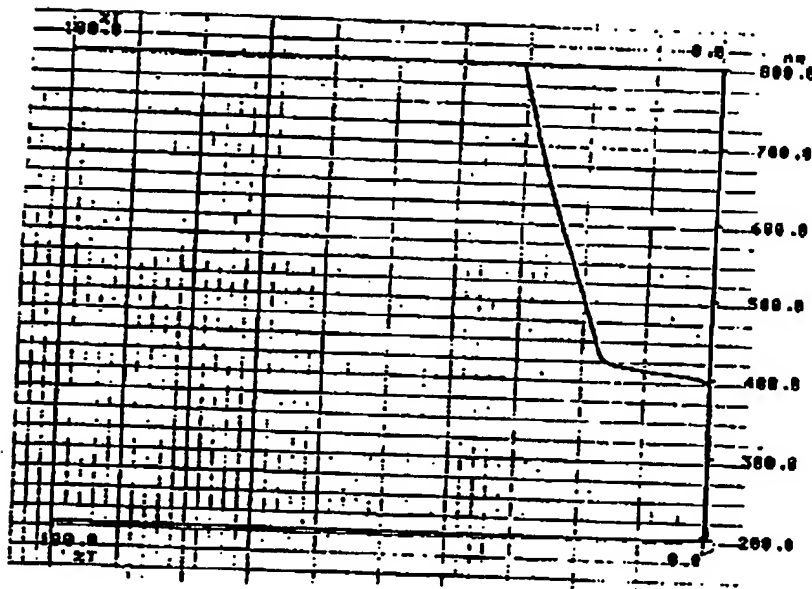
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成13年5月22日（2001. 5. 22）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】本発明のフィルムは空洞を含むフィルムに比し、伸びにくく、硬さ（腰）があり、引き裂き強度に優れるので、優れたラベルを作製することができる。また、遮光性に優れるため、本発明のフィルムから作製されたラベルを熱収縮装着した無色透明な容器は、可視光

線や紫外線で変質や変色が起こりやすい中味商品を保護する機能を有している。また、白色であるため、本発明のフィルムから作製されたラベルを熱収縮装着した無色

透明な容器は清潔感に富む。さらに、容器は無色透明なものであるため、リサイクル時に問題がない。

1

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	備考 (参考)
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
G 0 9 F 3/04		G 0 9 F 3/04	
// B 2 9 K 101:12		B 2 9 K 101:12	C
105:02		105:02	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

F ターム (参考) 3E062 AA09 AC02 AC06 JA04 JA08
JB05
3E067 AC01 BA03B BA18C BB08B
BB14B BB18C BB25C CA01
CA12 FB01 FC02
4F071 AA12 AA22 AA75 AA77 AB18
AE12 AE16 AF30 AF30Y
AF32 AF32Y AF61 AF61Y
AG28 AG29 AH06 BB06 BB07
BB08 BC01 BC09 BC12
4F210 AA16 AA47 AB12 AB13 AE01
AG01 AG03 RA03 RC02 RG02
RG04 RG09 RG43
4J002 BB031 BB121 BC031 BD031
BK001 CF001 DE136 GG01